

⑫ 公開特許公報(A) 平4-184861

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 2/36  
10/40

識別記号

1 0 1 H  
Z

庁内整理番号

7179-4K  
8939-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 リチウム電池の製造方法

⑯ 特 願 平2-310266

⑰ 出 願 平2(1990)11月16日

⑱ 発 明 者	西 尾 昌 武	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑱ 発 明 者	村 田 知 也	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑱ 発 明 者	福 原 敬 司	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑱ 発 明 者	勝 野 秀 昭	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑲ 出 願 人	富士電気化学株式会社	東京都港区新橋5丁目36番11号	
⑳ 代 理 人	弁理士 尾 股 行 雄		

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム電池の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 正極と負極とをセパレータを介して隔離した電極群を円筒状の電池缶内に収納し、前記電池缶内に非水電解液を注液した後、加圧状態にし、次いで常圧にもどす工程を備えたることを特徴とするリチウム電池の製造方法。
2. 電池缶に正極、並びにセパレータを順次設置し、前記電池缶内に非水電解液を注液した後、加圧状態にし、次いで常圧にもどす工程を備えたることを特徴とするリチウム電池の製造方法。
3. 上記加圧状態が常圧より 0.2kg/cm<sup>2</sup>以上高い状態であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、リチウム電池の製造方法に関するものである。

【従来の技術】

例えばスパイラル形リチウム電池では、二酸化マンガンなどを活物質とするシート状の正極と、リチウムを活物質とするシート状の負極とをセパレータを介して積重し、この積重体を巻巻状に巻回して作った電極群を円筒状の電池缶に収納した後、非水電解液を注液し、次いで電池缶開口部を端子板などの封口部材で封口する手順が採られる。

また扁平形リチウム電池の場合は一般的に、円筒状に加圧成形した正極合剤を短円筒状の電池缶の内底面に設置し、またこの正極合剤の上面にポリプロピレン不織布等で作ったセパレータを設置した後、セパレータ上部から所定量の非水電解液を注液し、次いで内底面に負極を圧着し且つ外周部に絶縁性の封口ガasketを冠着した端子板をセパレータ上面に被せ、電池缶開口部と端子板周縁部の間で封口ガasketを

快圧して、電池を封口するという工程が採られる。

非水電解液としては、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジオキソラン、あるいはテトラヒドロフランなどの非水系の有機溶媒に、過塩素酸リチウムなどの溶質を溶解したものが使用される。

ところで、例えばスパイラル形リチウム電池では、電極群は渦巻状に密に巻回された状態であり、また非水電解液にはある程度の粘性があることから、上記注液された非水電解液は電極群内へ浸透し難い。また、偏平形非水電解液電池では、電池缶上に設置された正極合剤はかなり高い圧力で加圧成形されたものであるから、上記同様に非水電解液の浸透性は低い。

このため、この種のリチウム電池では、注液された電解液を正極やセパレータなどに十分吸収させるために、電解液注液後に最大30分程度のエージングを必要とする。このようなエージングは、例えば、製造ラインに蛇行部分を設け、

この蛇行部分において吸液時間をかせぐことで行われる。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のようにエージングを行う場合、量産ラインにおいてはそのためのかなり大きなスペースが必要であるし、また注液工程がネックとなってラインの回転数を高めることができない。

更に、例えばエージングの時間が同じでも、作業雰囲気の違い、あるいは活物質やセパレータのロット間の変動などにより吸液速度が変動するため、電池毎に電解液の吸液量にバラツキが生じる。その場合、エージング時において吸液しきれなかった電解液が後工程のかしめ封口の際に電池外部に吹出すことから、電解液量をエージングにより必ず吸液できる量である下限値に設定しなければならない。このため、放電反応に必要な十分な電解液を電池内に入れることができないので放電性能を高めることが困難となる。

そこで、この種の注液を減圧雰囲気で行う方法も考えられるが、この種のリチウム電池で非水電解液に使用されている非水系溶媒は、沸点が70～80℃と低いものが多い。このため減圧雰囲気下において電池缶内に注液を行った場合には電解液が沸騰状態でこれらが蒸発して、電解液の組成が変わってしまうという欠点があり、リチウム電池の製造方法には不適である。

この発明は、以上のような問題がなく、必要量の電解液を確実且つ容易に電池内に吸液することが可能で、それ故、小スペースで製造可能であり、また性能向上、並びに品質安定化を図ることができる、リチウム電池の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

この発明のリチウム電池の製造方法は、少なくとも一部の発電要素が収納された電池缶内に非水電解液を注液した後、加圧状態にし、次いで常圧にもどす工程を備えてなることを要旨とするものである。

即ち、電池がスパイラル形やインサイドアウト形のリチウム電池である場合には、正極と負極とをセパレータを介して隔離して作った電極群を円筒状の電池缶内に収納した状態で上記のような注液→加圧→常圧という手順を採ればよい。

また、電池が偏平形（コイン形）リチウム電池の場合には、電池缶に正極、並びにセパレータを順次設置した状態で、電池缶内への非水電解液の注液→加圧→常圧という手順を採れば良い。

このように加圧状態にし、次いで常圧にもどすという工程は、1工程（サイクル）でも良いが、複数、例えば2～3サイクル繰返し行うようにしても良い。

上記加圧状態における圧力は、特に限定されないが、常圧より0.2kg/cm以上、具体的には、0.2～4kg/cmで行えば良い。0.2kg/cm以下だと効果にバラツキがある、また4kg/cmだと特殊な耐圧構造を備えた加圧装置が必要でコス

ト高を招き、また常圧に戻した際に非水電解液が吹出す虞があるからである。

#### 【作用】

電池缶内に非水電解液を注液した後に加圧することで、電池内部に封じこめられた空気（製造雰囲気）が $N_2$ 、 $Ar$ の場合はこれらのガス）が圧縮され、その際、非水電解液が電池内部に深く浸透する。そしてその後に常圧に戻しても、一度浸透した非水電解液はそのままで、元の状態には戻らない。

この結果、電解液の電極やセパレータへの吸着をスムーズ且つ確実に行うことができる。

#### 【実施例】

以下に実施例を説明する。

##### 実施例1

第1、2図において、それぞれシート状である二酸化マンガンを活物質とする正極1と金属リチウムを活物質とする負極2とをポリプロピレン製のセパレータ3を介して重ねねた、またこれらを一緒にスパイラル状に巻回（A）して

端子板8並びに封口板9の外周に封口ガスケット10を嵌めてなる負極端子部を載置し、次いで電池缶開口端部を内側にかしめ封口（F）して、実施例1の高さ33.5mmで直径17mmの筒形スパイラル形リチウム電池（B1）を製作した。11は正極と封口板9との間に接続されたリード端子である。

一方、加圧処理を常圧より $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ だけ高い圧力で行った他は上記と同様にして、実施例1と同形同寸法のリチウム電池（比較例1）を作った。また、加圧処理に代えて常圧において30分間エージング処理をした他は同様にして、実施例1と同形同寸法のリチウム電池（従来例1）を製作した。

以上の3種類の電池を10個づつ作り、これらについてかしめ封口後における非水電解液の吹出し量（ $\text{mg}$ ）をそれぞれ調べた。表1に、この結果を、それぞれ10個づつの平均値として示した。

電極群4を作った。

この電極群4を、鉄素地にNiメッキを施した有底円筒状の電池缶5に挿入（B）し、また負極2から導出したリード端子6を電池缶底部にスポット溶接（C）した。7は円盤状の絶縁板である。

次いで、電池缶開口部より非水電解液ELを2g注液（D）した。非水電解液ELとしては、プロピレンカーボネイト（沸点 $241^\circ\text{C}$ ）、ジメトキシエタン（沸点 $85^\circ\text{C}$ ）、ジオキソラン（沸点 $78^\circ\text{C}$ ）、並びにエチレンカーボネイト（沸点 $238^\circ\text{C}$ ）などの有機溶媒を体積比1:1:1:1で混合したものにトリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）を1mol/l溶解したものを用いた。

上記注液をした電池を加圧装置内に置くなどして、常圧より $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ だけ高い圧力の雰囲気中に約1秒間入れて、加圧処理（E）を行った。

その後、常圧に戻し、また電池缶開口部に、

表 1

	吹出し量（ $\text{mg}$ ）
実施例1	0
比較例1	15
従来例1	122

また、これら3種類の電池を、環境温度 $20^\circ\text{C}$ において電流 $900\text{mA}$ で3秒間放電した後に27秒放電休止するというサイクルの関欠放電を、終止電圧 $2.6\text{V}$ まで繰返した。表2に、各電池のサイクル数を、それぞれ5個づつの平均値として示した。また、各電池におけるサイクル数の標準偏差（サイクル数）も併せて載せた。

表 2

	サイクル数	標準偏差
実施例1	1710	7.8
比較例1	1615	19.5
従来例1	1520	30

以上はスパイラル形の例であるが、金属リチウムを円筒状に形成した負極の外周に有底筒状のセパレータを介して筒状に成形した正極を設

けて構成される発電要素を用いてなるインサイドアウト形のリチウム電池の場合も同様に通適用でき、優れた効果が得られることは明らかである。即ち、この場合には、上記発電要素を電池缶内に入れた後に、非水電解液の注液→加圧→常圧などの手順を採れば良い。

#### 実施例2

第3、4図において、二酸化マンガンを活物質とする混合粉末を所定圧力でコイン状にプレス(G)して正極12を、短円筒状の電池缶13の内底面に圧着(H)した。図において14は電池缶底面に溶着などで固着された正極リングである。

また、正極12の上部に、ポリプロピレン不織布製のセパレータ15を載置(I)し、またセパレータ15の上面より、実施例1と同じ組成の非水電解液ELを0.25g注液(D)した。

この電池を、加圧装置内に置くなどして、常圧より0.5kg/cm<sup>2</sup>だけ高い圧力の雰囲気下に約1秒入れて、加圧処理を行ない、その後、常圧

に戻した。

次に電池缶開口部に、金属リチウムよりなる負極16、環状の合成樹脂製の封口ガスケット17、並びに負極16が内底面に圧着され且つ封口ガスケット17が外周に嵌着された端子板18とからなる負極端子部を載置(H)した。更に電池缶開口部端部を内側にかしめ、電池缶を封口(F)するなどして、高さ3.2mm、直径20mmの実施例2の扁平形リチウム電池(B2)を作製した。

一方、加圧処理を常圧より0.1kg/cm<sup>2</sup>だけ高い圧力で行った他は同様にして、同形同寸法のリチウム電池(比較例2)を作った。また、加圧処理に代えて常圧において30分間エージング処理をした他は同様にして、同形同寸法のリチウム電池(従来例2)を作製した。

以上の3種類の電池を10個づつ作り、かしめ封口後における非水電解液の吹出し量(ng)をそれぞれ調べた。表1に、この結果を、それぞれ10個づつの平均値として示した。

表 3

	吹出し量 (ng)
実施例2	3
比較例2	6
従来例2	58

またこれらの電池を、環境温度20℃にて15kΩの定抵抗で終止電圧2.5Vまで放電させ、その時の各電池の放電時間(時間)を調べた。この結果を、それぞれ5個づつの平均値として表2に示した。また、各電池における放電時間の標準偏差(時間)も併せて載せた。

表 4

	放電時間	標準偏差
実施例2	1110	12
比較例2	1020	16
従来例2	990	23

#### 【発明の効果】

以上の通り、この発明のリチウム電池の製造方法によれば、エージングが不要なので製造スペースで小さくて済む。また、必要量の非水電

解液を注液可能で、電池の性能向上や品質安定化などを図ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

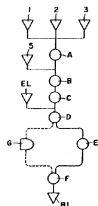
第1図は本発明の実施例1の製造工程の説明図、第2図は実施例1の電池の断面図、第3図は実施例2の製造工程の説明図、第4図は実施例2の電池の断面図である。

1、12…正極、2、18…負極、3、15…セパレータ、5、13…電池缶、8、14…端子板、10、17…絶縁ガスケット。

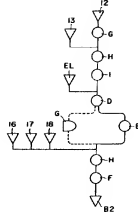
特許出願人 富士電気化学株式会社

代理人 尾 股 行 雄

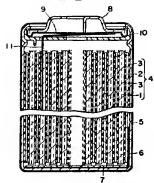
95 | 99



第 3 版



第 2 回



第 4 回

